

Gd³⁺/Y³⁺ 共掺对 Nd:CaF₂ 晶体光谱性能的影响

刘坚 刘军芳 苏良碧 张倩 马凤凯 姜大朋 徐军

Effects of Gd³⁺/Y³⁺ codoping on the spectral properties of Nd:CaF₂ crystals

Liu Jian Liu Jun-Fang Su Liang-Bi Zhang Qian Ma Feng-Kai Jiang Da-Peng Xu Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 054207 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.054207

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.054207>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Nd³⁺:SrY₂O₄ 粉体的制备、结构与光谱性能研究

Synthesis structure and spectroscopic properties of Nd³⁺:SrY₂O₄ phosphor

物理学报.2016, 65(1): 014211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.014211>

C 掺杂金红石相 TiO₂ 的电子结构和光学性质的第一性原理研究

Electronic structure and optical properties of C doped rutile TiO₂: the first-principles calculations

物理学报.2015, 64(22): 224218 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.224218>

Nd³⁺ 掺杂 GdTaO₄ 的吸收光谱分析和晶场计算

Absorption spectrum analysis and crystal-field calculation of Nd³⁺ doped in GdTaO₄ crystal

物理学报.2015, 64(12): 124209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124209>

Z 型光催化材料的研究进展

Photocatalytic application of Z-type system

物理学报.2015, 64(9): 094209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094209>

BaMgF₄:Er³⁺ Yb³⁺ 上转换纳米晶的合成及其发光性能研究

Synthesis and upconversion luminescent properties of BaMgF₄:Er³⁺ Yb³⁺ nanocrystals

物理学报.2014, 63(15): 154211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154211>

Gd³⁺/Y³⁺共掺对Nd:CaF₂晶体光谱性能的影响*刘坚¹⁾²⁾ 刘军芳^{1)†} 苏良碧^{2)‡} 张倩²⁾ 马凤凯²⁾ 姜大朋²⁾ 徐军³⁾

1)(同济大学材料科学与工程学院, 上海 201802)

2)(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201809)

3)(同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092)

(2015年9月24日收到; 2015年11月11日收到修改稿)

通过坩埚下降法生长了系列共掺Nd,Gd:CaF₂和Nd,Y:CaF₂晶体,研究了Gd³⁺/Y³⁺共掺对Nd³⁺光谱性能以及Nd:CaF₂晶体晶胞参数的影响规律.对于0.5 at.%Nd, x at.%Gd($x = 2, 5, 8, 10$):CaF₂系列晶体,当调控Gd³⁺掺杂浓度为2 at.%时,具有最大的荧光寿命499 μ s;当Gd³⁺掺杂浓度为5 at.%时,具有最大的吸收截面 1.47×10^{-20} cm²,最大的发射截面 1.9×10^{-20} cm²;当Gd³⁺掺杂浓度为8 at.%时,具有最佳的发射带宽29.03 nm.对于0.6 at.%Nd, x at.%Y($x = 2, 5, 8, 10$):CaF₂系列晶体, Y³⁺掺杂浓度为5 at.%时,有最大的吸收截面 2.41×10^{-20} cm²,最大的发射截面 3.17×10^{-20} cm²;当Y³⁺掺杂浓度为10 at.%时,具有最长的荧光寿命359.4 μ s,并且具有最大发射带宽26 nm.

关键词: Nd:CaF₂晶体, 调控离子, 晶胞参数, 光谱性能

PACS: 42.70.-a, 98.38.Jw, 78.40.-q, 42.70.Hj

DOI: 10.7498/aps.65.054207

1 引言

具有宽带发射光谱特性的激光材料是超强超短激光器的关键基础元件之一.激光材料从化学组分上主要分为氧化物和氟化物两大类.与氧化物晶体相比,碱土氟化物AeF₂晶体(Ae = Ca, Sr, Ba等)具有很多独特的优势: 1)非常宽的透射范围,可以从深紫外一直到中红外; 2)较低的折射率和非线性系数,可以降低高强度激光抽运作用下的非线性效应; 3)较低的声子能量,有利于提高荧光量子效率; 4)具有负的折射率温度系数(即热光系数),在高能量密度下有利于获得高质量的激光光束;等等.而且,稀土离子掺杂的碱土氟化物AeF₂的一个显著的特点是具有多重局域配位结构,具有类似于玻璃的宽光谱特性.因此,进入21世纪,具有宽

光谱性能的稀土离子掺杂碱土氟化物激光晶体在全LD抽运超强超短激光领域的应用越来越受到人们的重视.事实上, CaF₂晶体作为激光基质材料具有悠久的历史: 20世纪60年代至70年代, Sorokin和Stevenson^[1]以及Kaiser等^[2]报道了U:CaF₂和Sm:CaF₂晶体获得激光输出,是继红宝石之后第二种固体激光器.随后开展了大量以CaF₂晶体为基质的激光晶体的研究,如近几年Dannecker等^[3]以及Aballea等^[4]对Yb:CaF₂晶体激光输出都进行了报道.

对于Nd³⁺掺杂的碱土氟化物晶体,由于Nd³⁺容易在氟化物晶体中形成团簇,造成能级之间的交叉弛豫导致严重的浓度猝灭,使得Nd³⁺掺杂的碱土氟化物晶体在激光方面的应用并未引起注意^[5].文献[6—12]通过大量实验证明了在

* 国家自然科学基金(批准号: 61178056, 61422511, 61008045)和材料复合新技术国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(批准号: 2015-KF-10)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ljf@tongji.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: su_lb@163.com

$\text{Nd}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体中共掺 YF_3 , ScF_3 , GdF_3 和 LaF_3 组分来起到缓冲离子的作用, 可以减弱 Nd^{3+} 的团簇效应, 从而提高材料的发光强度和荧光量子效率. 这样 $\text{Nd}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体作为激光材料逐渐被重视起来, 并且近年已取得一些令人满意的激光性能. 2014年, 二极管抽运 $\text{Nd}:\text{Y}:\text{CaF}_2$ 晶体实现了脉宽为 103 fs 的 SESAM 锁模超快激光输出 [13]. 2015年, 山东师范大学也成功实现 $\text{Nd}:\text{La}:\text{CaF}_2$ 晶体的锁模 [14]. 本课题组在 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 晶体研究方面也做了很多工作, 近期, Jiang 等 [15] 和 Ma 等 [16] 在光谱分析和结构表征方面都有相关工作报道.

本文通过坩埚下降法生长了系列 $\text{Gd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ 共掺的 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 晶体, 并进行了吸收发射谱以及 X 射线衍射 (XRD) 测试, 比较分析了共掺离子对晶体光谱性能和结构的影响.

2 实验部分

1) 原料的配制: 准确称量出所需的 CaF_2 , NdF_3 , YF_3 及 PbF_2 单晶颗粒, 其中 PbF_2 的量为 CaF_2 的 1 wt.%, 在混料机中混合 24 h. 配制好的原料置于铂金坩埚中并密封 (封装坩埚在真空手套箱中进行), 然后封装入炉体中的升降管中.

2) 装炉后开始升温程序, 升温速率为 $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$, 由于下降炉保温效果略差, 控温温度要高于晶体熔点 $50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$. 当上电偶温度达到晶体熔点后开始将升降管上摇, 直至下电偶温度达到晶体熔点为止, 此时可以开始下降生长晶体, 在本实验中坩埚下降速率为 $0.7\text{ mm}/\text{h}$. 晶体生长完成后开始降温, 降温速率为 $20\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$, 全部生长周期约为 $10\text{--}15\text{ d}$.

3) 此次生长系列晶体为 $0.5\text{ at.}\%\text{Nd}$, $x\text{ at.}\%\text{Gd}:\text{CaF}_2$, $0.6\text{ at.}\%\text{Nd}$, $x\text{ at.}\%\text{Y}:\text{CaF}_2$, 其中 $x = 2, 5, 8, 10$. 在图中分别表示为 0.5Nd , $x\text{ Gd}$ 与 0.6Nd , $x\text{ Y}$.

3 结果与讨论

3.1 XRD 图谱

实验采用的测试仪器是 Rigaku D/max 2550 V X 射线衍射仪, 样品制成粉末状进行测试. 通过对测试数据进行处理, 得到了各掺杂浓度的晶胞参数, 数据如表 1 所列. 为了直观地显示变化趋势, 做了晶胞参数随共掺离子浓度变化的曲线, 如图 1 所示.

表 1 $\text{Nd}, \text{Re}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体晶胞参数
Table 1. Unit cell parameters of $\text{Nd}, \text{Re}^{3+}:\text{CaF}_2$ crystals.

共掺离子浓度	0.5 at.%Nd, x at.%Gd:CaF ₂					0.6 at.%Nd, x at.%Y:CaF ₂				
	0	2	5	8	10	0	2	5	8	10
$a/\text{Å}$	5.469	5.485	5.456	5.485	5.468	5.462	5.456	5.462	5.456	5.483

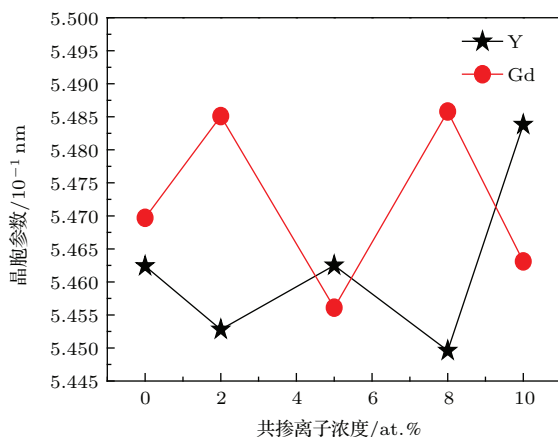


图 1 $\text{Nd}^{3+}, \text{Re}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体晶胞参数 a 随 $\text{Gd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ 共掺离子浓度的变化

Fig. 1. The unit cell parameters of $\text{Nd}^{3+}, \text{Re}^{3+}:\text{CaF}_2$ crystals for different $\text{Gd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ concentrations.

从图 1 可以看到, 随着共掺离子浓度的增加, 晶胞参数数值呈现起伏变化状. 而 $\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 共掺对 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 晶胞参数影响的反相是因为各自形成的发光团簇构型是不一样的, 所以浓度的改变对晶胞参数的影响规律是不一样的.

3.2 吸收光谱

室温吸收光谱的测试采用美国 Varian 公司生产的 Cary5000 紫外/可见/近红外分光光度仪完成, 对于 Nd^{3+} 测试范围为 $300\text{--}1200\text{ nm}$, 扫描速度为 $600\text{ nm}/\text{min}$. 生长出的 $\text{Nd}^{3+}, x\text{ at.}\%\text{Y}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体经切割、抛光后进行了室温吸收谱测试, 其吸收光谱如图 2 所示, 内插图是 800 nm 附近吸收截面的局部放大图.

从图2可以看到, 共掺Y³⁺后, 晶体的吸收峰位发生变化, 对于单掺Nd³⁺的0.6 at.% Nd³⁺:CaF₂晶体, 有791 nm一个主峰及794和799 nm两个肩峰. 当共掺Y³⁺后, 790 nm处的吸收峰蓝移至791 nm, 并且794和799 nm处的肩峰消失, 取而代之的是797 nm处的尖锐的吸收峰. 此外, 由图2可以看出, 790和797 nm处吸收截面均在Y³⁺共掺浓度为5 at.%时达到最大. 从图3可以看到, 当共掺Gd³⁺时, 与共掺Y³⁺情形不同, 794和799 nm处的肩峰被795 nm处的尖锐吸收峰取代, 相比Y³⁺共掺, 蓝移了2 nm. 并且Gd³⁺共掺相对于Y³⁺共掺, 795 nm处的吸收峰要弱于791 nm吸收峰, 并且在5 at.%共掺时, 达到吸收截面的最大值.

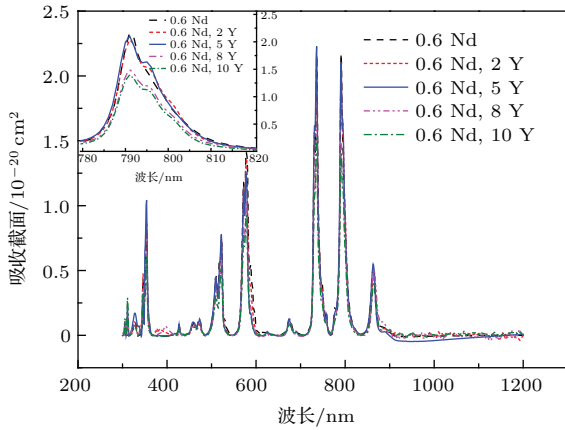


图2 (网刊彩色) Nd³⁺, Y³⁺:CaF₂ 晶体的室温吸收光谱, 内插图为780—820 nm区间的局部放大图
Fig. 2. (color online) Room temperature absorption spectra of Nd³⁺, Y³⁺:CaF₂ crystals, insert picture is the local amplification of spectra 780—820 nm.

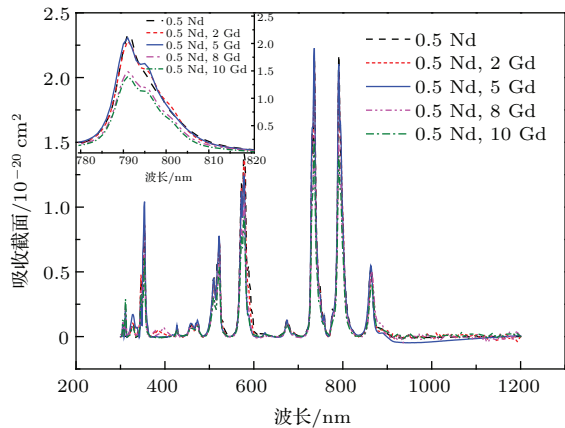


图3 (网刊彩色) Nd³⁺, Gd³⁺:CaF₂ 晶体的室温吸收光谱, 内插图为780—820 nm区间的局部放大图
Fig. 3. (color online) Room temperature absorption spectra of Nd³⁺, Gd³⁺:CaF₂ crystals, insert picture is the local amplification of spectra 780—820 nm.

为了更加直观地观察共掺浓度与参数的变化趋势, 给出了吸收截面与共掺浓度的曲线, 如图4所示. 从图4可以看出, Gd³⁺/Y³⁺共掺时, 峰位处吸收截面的变化基本一致, 在共掺浓度为5 at.%时, 分别达到各自的最大值, 796 nm附近处的吸收截面分别是 1.47×10^{-20} 和 2.41×10^{-20} cm². 继续增加共掺离子浓度时, 吸收截面呈急剧的下降趋势.

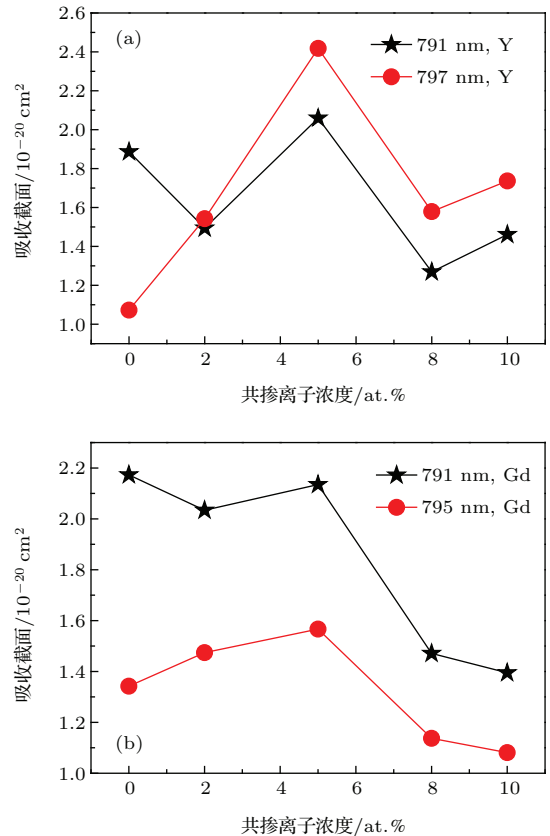


图4 Nd³⁺, Re³⁺:CaF₂ 晶体的室温吸收截面随 Gd³⁺/Y³⁺ 共掺离子浓度的变化
Fig. 4. Room temperature absorption cross section for different Gd³⁺/Y³⁺ concentration.

3.3 发射光谱

近红外荧光光谱测试采用英国爱丁堡仪器公司生产的FLSP920荧光光谱仪, 对于Nd³⁺采用796 nm激发. 图5是用796 nm的闪光灯抽运源激发的室温发射谱. 从图中可以看到, 共掺后极大地提高了晶体的发射强度. 主要是因为形成了非猝灭发光中心 [Nd³⁺-Re³⁺], 打破了猝灭团簇 [Nd³⁺-Nd³⁺], 从而提高了发射强度. 图6和图7分别给出了Gd³⁺/Y³⁺共掺后⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2}能级对应的归一化后的室温发射光谱图. 由图6可以看出, 对于0.6 at.%Nd³⁺: CaF₂晶体, 发射峰值主要有1047,

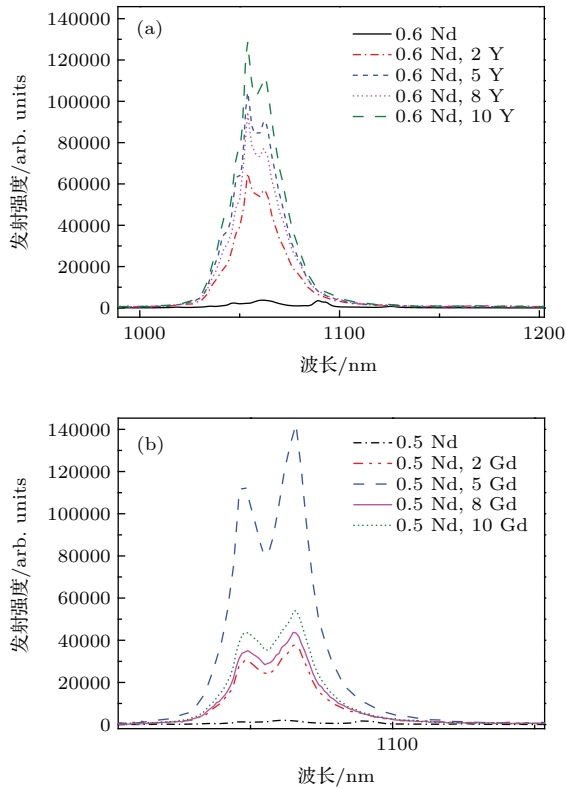


图5 (网刊彩色) Nd^{3+} , $\text{Re}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体 (a) 发射强度随 Y^{3+} 共掺离子浓度变化, (b) 发射强度随 Gd^{3+} 共掺离子浓度的变化

Fig. 5. (color online) Nd^{3+} , $\text{Re}^{3+}:\text{CaF}_2$ crystals (a) emission intensity for different Y^{3+} , (b) emission intensity for different Gd^{3+} concentration.

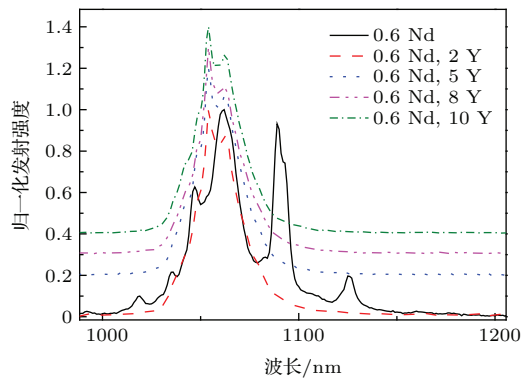


图6 (网刊彩色) Nd^{3+} , $\text{Y}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体归一化处理后的室温发射图

Fig. 6. (color online) The normalization emission spectra of Nd^{3+} , $\text{Y}^{3+}:\text{CaF}_2$ crystals at room temperature.

1062, 1089 和 1125 nm 及 1019 和 1035 nm 两个肩峰, 对于 0.6 at.% Nd^{3+} , $\text{Y}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体, 随着 Y^{3+} 掺杂浓度的增加, 发光强度也随之增加, 只有 1062 nm 发射峰保留, 其余发射峰消失并出现了 1054 nm 这一新的发射峰, 这也说明 Y^{3+} 的加入改变了发光中心的结构. 而对于 0.5 at.% Nd^{3+} , $\text{Gd}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体, 从图 7 可以看

出, 1062 nm 处发射峰红移至 1066 nm 处, 并且 1048 nm 处出现了发射峰. 由此可见, 两种共掺离子对发射峰位的影响是不一样的, 这是由于形成的发光中心不同从而导致能级劈裂不一样而造成的. 而 $\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 对发射主峰的调整作用的不同主要是因为 Nd-F , Gd-F , Y-F (其中 F 为间隙 F 离子) 结合能的差异, 共掺 Y 或共掺 Gd 的时候, 对单掺 Nd 晶体中原有的 Nd 离子发光中心的影响是不同的, 也就是说共掺之后晶体中形成的新的团簇构型是不一样的, Nd 离子的局域环境、晶格畸变是不一样的, 导致 4f 电子能级发生变化.

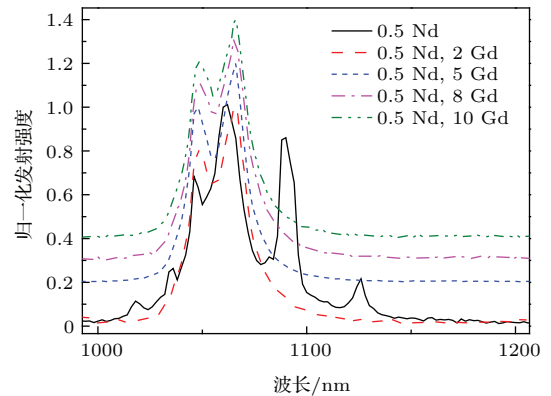


图7 (网刊彩色) Nd^{3+} , $\text{Gd}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体归一化处理后的室温发射图

Fig. 7. (color online) The normalization emission spectra of Nd^{3+} , $\text{Gd}^{3+}:\text{CaF}_2$ crystals at room temperature.

根据 F-L 公式

$$\sigma_{\text{em}} = \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{\text{rad}} \int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

计算得到了系列样品的发射截面, 给出了发射截面随共掺浓度变化的曲线, 如图 8(a) 所示. 从图 8(a) 可以看出, $\text{Gd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ 共掺后, 发射截面的变化趋势基本一致, 当共掺浓度为 5 at.% 时, 都达到各自的最大发射截面, 分别为 1.9×10^{-20} 和 $3.17 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 继续增加共掺离子的浓度时, 发射截面出现下降的趋势, 这是由于掺杂不同浓度的 Y^{3+} 导致晶体发光中心晶格畸变程度与晶场强度发生变化, 从而造成发射截面的变化. 根据发射谱得出了最强发射峰的发射带宽随共掺离子浓度变化曲线, 如图 8(b) 所示. 从图 8(b) 可以看到, 相对于单掺 Nd^{3+} 而言, Y^{3+} 共掺时, 发射带宽下降了; 而 Gd^{3+} 共掺后, 发射带宽整体升高了, 并且随着共掺浓度的增加, 发射带宽的变化呈现上下起伏状, 在 8 at.% 共掺时, 达到最大值 29.03 nm. 而造成这

种变化趋势的原因可能是由于随着共掺离子浓度的增加, 局域结构的变化引起的: 当 Gd^{3+} 增加到某一浓度时, Nd^{3+} 局域结构变得丰富, 从而有较大的发射带宽; 继续增加浓度, 又会使局域结构趋向单一, 从而发射带宽变小.

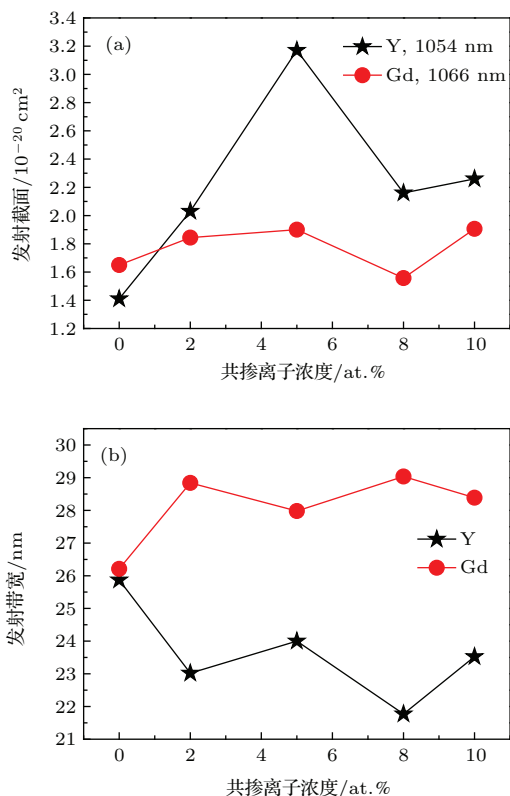


图8 Nd^{3+} , Re^{3+} : CaF_2 晶体 (a) 发射截面随 Gd^{3+}/Y^{3+} 共掺离子浓度的变化, (b) 发射带宽随 Gd^{3+}/Y^{3+} 共掺离子浓度的变化

Fig. 8. Nd^{3+} , Re^{3+} : CaF_2 crystals (a) emission cross section for different Gd^{3+}/Y^{3+} , (b) emission bandwidth for different Gd^{3+}/Y^{3+} concentration.

而且根据之前的 XRD 数据, 可以发现发射带宽和晶胞参数的变化规律基本符合, 进一步说明随着共掺离子浓度的变化, 晶体的局域结构发生了变化, 从而造成了光谱性能的变化.

3.4 荧光寿命

采用 Tektronix TDS 3052 型示波器记录样品的荧光衰减信号, 通过函数拟合来确定样品的荧光寿命. 从图 9 可以看到, 相比较于单掺时的样品, 共掺之后荧光寿命总体都有了很大的提高, 这归因于共掺离子的掺入, 形成了非猝灭发光中心 [Nd^{3+} - Re^{3+}], 打破了 [Nd^{3+} - Nd^{3+}] 猝灭团簇, 很好地达到了共掺效果. 共掺 Y^{3+} 时, 随着共掺浓度的增加, 荧光寿命逐渐增加, 当共掺到 10 at.% 时, 达到最大

值 359.4 μs ; 共掺 Gd^{3+} 时, 在 2 at.% 时, 达到最大值 499 μs ; 继续增加共掺浓度时, 呈现下降的趋势. 但是 Gd^{3+} 共掺相比较于单掺时的不足 20 μs , 荧光寿命还是有了极大的提高.

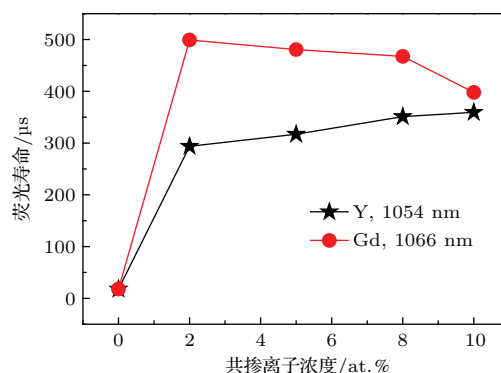


图9 Nd^{3+} , Re^{3+} : CaF_2 晶体荧光寿命随 Gd^{3+}/Y^{3+} 共掺离子浓度的变化

Fig. 9. The fluorescence lifetime of Nd^{3+} , Re^{3+} : CaF_2 crystals for different Gd^{3+}/Y^{3+} concentration.

4 结 论

本文通过坩埚下降法生长了系列 Nd^{3+} , Re^{3+} : CaF_2 晶体, 通过测试及计算结果比较, 发现共掺 Y^{3+} , Gd^{3+} 后, 很好地提高了晶体的光谱性能参数. 通过对比发现, 对于 0.5 at.%Nd, x at.%Gd ($x = 2, 5, 8, 10$): CaF_2 系列晶体, 当调控离子 Gd^{3+} 掺杂浓度为 2 at.% 时, 具有最大的荧光寿命 499 μs ; 当 Gd^{3+} 掺杂浓度为 5 at.% 时, 具有最大的吸收截面 $1.47 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 最大的发射截面 $1.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; 当 Gd^{3+} 掺杂浓度为 8 at.% 时, 具有最大的发射带宽 29.03 nm. 对于 0.6 at.%Nd, x at.%Y ($x = 2, 5, 8, 10$): CaF_2 系列晶体, Y^{3+} 掺杂浓度为 5 at.% 时, 有最大的吸收截面 $2.41 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 最大的发射截面 $3.17 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; Y^{3+} 掺杂浓度增加到 10 at.% 时, 具有最长的荧光寿命 359.4 μs , 并且具有最大发射带宽 26 nm. 由此发现, 在 Nd : CaF_2 晶体中共掺 Gd^{3+} 或 Y^{3+} 并改变掺杂浓度, 可调控激光晶体的光谱参数, 并分别具有最大的发射截面、荧光寿命或发射带宽. 结合晶胞参数分析可知, 晶胞越小, 晶格扭曲越严重, 则晶体场越强, 而发射截面与晶体场的强度是相关的, 结合晶格畸变程度对发射截面的影响, 从而形成了文中所述的变化规律. 此外, Nd -F, Gd -F, Y -F (其中 F 为间隙 F 离子) 结合能的差异导致形成团簇能力的差异, 当掺杂浓度有利于形成多团簇的时候, 可能晶胞参数比较大, 发射带宽同样比较大. 这归因于共掺调控离子 Y^{3+}/Gd^{3+}

后,形成了非猝灭发光中心 $[\text{Nd}^{3+}\text{-Re}^{3+}]$, 荧光寿命有了极大的提高.

参考文献

- [1] Sorokin P P, Stevenson M J 1960 *Phys. Rev. Lett.* **5** 557
- [2] Kaiser W, Garrett C G B, Wood D L 1961 *Phys. Rev.* **123** 766
- [3] Dannecker B, Délen X, Wentsch K S, Weichelt B, Hönninger C, Voss A, Ahmed M A, Graf T 2014 *Opt. Express* **22** 22278
- [4] Aballea P, Suganuma A, Druon F, Hostalrich J, Georges P, Gredin P, Mortiner M 2015 *Opt. Lett.* **2** 288
- [5] Stephen A P, John A C, Chase L L, Smith L K, Nielsen N D, William F K 1991 *J. Opt. Soc. Am. B* **8** 726
- [6] Kaminskii A A, Osico V V, Prokhorov A M, Voronko Y K 1966 *Phys. Lett.* **22** 419
- [7] Kaminskii A A, Zhmurwa Z I, Lomonov V A, Sarkisov S E 1984 *Phys. Stat. Sol.* **84** 81
- [8] Kaminskii A A, Verdún H R 1992 *Sov. J. Quantum Electron.* **22** 95
- [9] Bagdasarov K S, Voronko Y K, Kaminskii A A 1968 *Kristallografiya.* **10** 746
- [10] Kaminskii A A 1967 *Phys. Stat. Sol.* **20** 51
- [11] Kaminskii A A, Agamalyan N R, Deniseneo G A, Sarkisov S E, Fedorov P P 1982 *Phys. Stat. Sol.* **70** 397
- [12] Kaminskii A A 1967 *JETP Lett.* **6** 115
- [13] Qin Z P, Xie G Q, Ma J, Ge W Y, Yuan P, Qian L J, Su L B, Jiang D P, Ma F K, Zhang Q, Cao Y X, Xu J 2014 *Opt. Lett.* **39** 1737
- [14] Li C, Zhang F, Liu J, Su L B, Jiang D P, Liu J, Liu J F, Xu J 2015 *Opt. Mater. Express* **5** 1972
- [15] Jiang D P, Zhan Y Y, Zhang Q, Ma F K, Su L B, Tang F, Qian X B, Xu J 2015 *Cryst. Eng. Comm.* **17** 7398
- [16] Ma F K, Zhang Q, Jiang D P, Su L B, Shao Y J, Tang F, Xu J, Solarz P, Ryba-Romanowski W, Lisiecki R, Macalik B 2014 *Laser Phys.* **24** 105703

Effects of $\text{Gd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ codoping on the spectral properties of $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ crystals*

Liu Jian¹⁾²⁾ Liu Jun-Fang^{1)†} Su Liang-Bi^{2)‡} Zhang Qian²⁾ Ma Feng-Kai²⁾
Jiang Da-Peng²⁾ Xu Jun³⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201802, China)

2) (Key Laboratory of Transparent and Opto-functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201809, China)

3) (School of Physics Science and Engineering, Institute for Advanced Study, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Received 24 September 2015; revised manuscript received 11 November 2015)

Abstract

In the last few years, Nd^{3+} doped fluoride crystals have achieved some amazing laser performances by codoping buffer ions such as Y^{3+} and Gd^{3+} ions, which lead to the changing of local structure of Nd^{3+} ions. In this work, effects of doping concentration of Gd^{3+} and Y^{3+} ions on optical properties are discussed. The relationships between spectroscopic properties and the unit cells are also discussed. Nd , $\text{Y}:\text{CaF}_2$ and Nd , $\text{Gd}:\text{CaF}_2$ disordered crystals are grown by using temperature gradient technique. Among 0.5 at.%Nd, x at.%Gd ($x = 2, 5, 8, 10$): CaF_2 crystals, the crystal with Gd^{3+} of 2 at.% has the longest fluorescence lifetime (499 μs). Increasing the concentration of Gd^{3+} up to 5 at.%, the crystal has a maximum absorption cross section of $1.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, and a maximum emission cross section of $1.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. The crystal with Gd^{3+} of 8 at.% has a maximum emission bandwidth of 29.03 nm (FWHM). Among 0.6 at.%Nd, x at.%Y ($x = 2, 5, 8, 10$): CaF_2 crystal, the crystal with Y^{3+} of 5 at.% has the biggest absorption cross section ($2.41 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), and the biggest emission cross section ($3.17 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), when the concentration of Y^{3+} is 5 at.%. When the Y^{3+} concentration increases up to 10 at.%, the crystal has a longest fluorescence lifetime of 359.4 μs and maximal emission bandwidth of 26 nm (FWHM). The different concentrations of codoping ions have different effects on the $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ crystals, for the formations of different optical centers. In order to study the effects of local structure around Nd^{3+} on the optical properties in a set of $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ single crystals with different codoping concentrations of Gd^{3+} and Y^{3+} , the unit cell parameters are investigated by X-ray diffraction. With different concentrations of Gd^{3+} and Y^{3+} ions in $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ crystal, the local structure of Nd^{3+} changes, which leads to different optical properties. The relevant details will further be explained in this paper.

Keywords: $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ crystal, buffer ions, unit cell parameters, spectrum properties

PACS: 42.70.-a, 98.38.Jw, 78.40.-q, 42.70.Hj

DOI: 10.7498/aps.65.054207

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61178056, 61422511, 61008045) and the Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing (Wuhan University of Technology), China (Grant No. 2015-KF-10).

† Corresponding author. E-mail: ljf@tongji.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: su_lb@163.com